

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年5月1日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/035922 A1(51) 国際特許分類: C23C 2/06, 2/28, C25D
9/10, 11/34, C23C 22/53, C21D 8/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10972

(22) 国際出願日: 2002年10月23日 (23.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-324572

2001年10月23日 (23.10.2001) JP

特願2001-324573

2001年10月23日 (23.10.2001) JP

特願2001-342151 2001年11月7日 (07.11.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜4丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

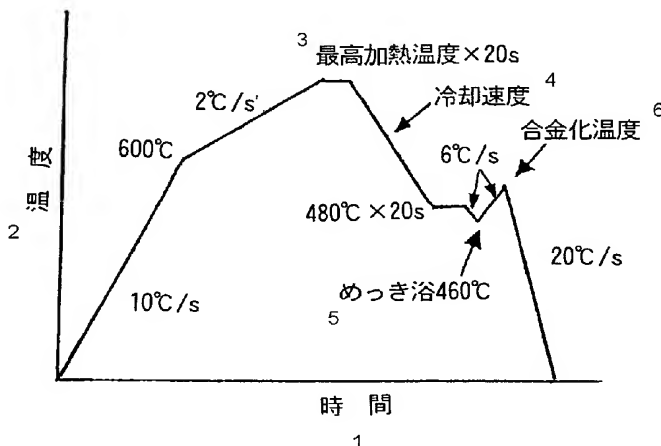
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井 和仁 (IMAI, Kazuhito) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 土岐 保 (TOKI, Tamotsu) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 吉川 幸宏 (YOSHIKAWA, Yukihito) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 高橋 克 (TAKAHASHI, Masaru) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 西畑 敏伸 (NISHIBATA, Toshinobu) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 小嶋 啓達 (KOJIMA, Nobusato) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE, Shoichi); 〒103-0023 東京都 中央区 日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRESS WORKING, PLATED STEEL PRODUCT FOR USE THEREIN AND METHOD FOR PRODUCING THE STEEL PRODUCT

(54) 発明の名称: 熱間プレス方法、そのためのめっき鋼材および製造方法



(57) Abstract: A steel product for use in hot press working which comprises a steel base product, a zinc or zinc alloy plating layer formed on the surface thereof and, formed on the Zn plating layer, a barrier layer capable of preventing the vaporization of zinc even when heated to 700 to 1000°C. The barrier layer can be formed by an upper layer plating method, a surface oxidation method, an oxidizing agent contacting method, a method of contacting a Zn ion and an oxidizing agent, an anode electrolysis method, a cathode electrolysis method or a ZnO sol application. The steel product can be subjected to hot press working without suffering oxidation of its surface, and needs no after-treatment for securing corrosion resistance. The above technique can be applied to a high tensile steel plate and a stainless steel plate.

- 1...TIME
2...TEMPERATURE
3...MAXIMUM HEATING TEMPERATURE
4...COOLING SPEED
5...PLATING BATH 460°C
6...ALLOYING TEMPERATURE

[続葉有]



WO 03/035922 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

鋼材表面に亜鉛または亜鉛合金めっき層を設け、このめっき層の上に700 ～1000℃に加熱しても亜鉛の蒸発を防止するバリア層を設けることで熱間プレスが可能となり、また後処理を必要とせずに耐食性も確保でき、さらに高張力鋼板、ステンレス鋼板の熱間プレス加工を可能とし、バリア層の形成法は、上層めっき法、表面酸化法、酸化剤接触法、Zn+酸化剤接触法、陽極電解法、陰極電解法、ZnOゾル塗布法、により形成する。

明 細 書

熱間プレス方法、そのためのめっき鋼材および製造方法

技術分野

本発明は、熱間プレス用鋼材、特に自動車用の足廻り、車体、補強部品などの製造に使用される熱間プレス用鋼材、その製造方法およびそのような鋼材の熱間プレス加工方法に関する。

背景技術

近年、自動車の軽量化のため、鋼材の高強度化を図り、使用する鋼材の厚みを減ずる努力が進んでいる。しかし、例えば鋼材の代表例である鋼板を例にとって説明すると、鋼板をプレス成形、例えば絞り形成を行うことを考えた場合、使用する鋼板の強度が高くなると絞り成形時に金型との接触圧力が高まり鋼板のカジリや鋼板の破断が発生する。そのような問題を少しでも軽減しようとして鋼板の絞り成形時の材料の金型内への流入を高めるためblank押さえ圧を下げると成形後の形状がばらつく等の問題点が生じる。

また、成形時いわゆるスプリングバックも発生し、これに対しては例えば潤滑剤使用による改善対策等もあるが、780MPa級以上の高強度鋼板ではその効果が小さい。

このように高強度鋼板のプレス成形には問題点が多いのが現状である。なお、以下、この種の材料を「難プレス成形材料」という。

このような難プレス成形材料をプレス成形する技術として、成形すべき材料を予め加熱して成形する方法が考えられる。いわゆる熱間プレス成形および温間プレス成形である。以下、単に「熱間プレス成形」と総称する。

英国特許公報第1490535号で示されているように、熱間プレスでは、鋼板が高温では軟質、高延性になっているため、複雑な形状を寸法精度よく形成することが可能である。さらに、熱間プレス成形のもう1つの利点として鋼板をオーステナイト域に加熱しておき、金型内で成形と同時に急冷することにより、マルテン

サイト変態による鋼板の高強度化（いわゆる焼入れ）が同時に達成できることができる。

しかし、熱間プレス成形は、加熱した鋼板を加工する成形方法であるため、鋼板の表面酸化は避けられず、たとえ鋼板を非酸化性雰囲気中で加熱しても、例えば加熱炉からプレス成形のため取り出すときに大気にふれると鋼板表面に鉄酸化物が形成される。この鉄酸化物がプレス成形時に脱落して金型に付着して生産性を低下させたり、あるいはプレス成形後の製品にそのような鉄酸化物から成る酸化皮膜（スケール）が残存して外観が不良となるという問題がある。しかも、このような酸化皮膜が残存すると、次工程で塗装する場合に鋼板との塗膜密着性が劣ることになる。

そこで熱間プレス成形後は、ショットブラストを行ってそのような酸化皮膜を構成する鉄酸化層を除去することが必要となるが、これではコスト増は免れない。また、たとえ鉄酸化物層を除去しても鋼板のみでは防錆性に劣る。

加熱時にそのような酸化皮膜を形成させないために、また耐食性確保のために、低合金鋼やステンレス鋼を用いたとしても酸化皮膜発生は完全に防止できないばかりか、普通鋼に比較して大幅にコスト高となる。

このような熱間プレス成形時の鋼板の表面酸化を防止するために加熱時の雰囲気とプレス工程全体の雰囲気とをともに非酸化性雰囲気にすることも理論上有効ではあるが設備上大幅な高コストとなる。

このような事情から、今日でも熱間プレスが十分に活用されていないのが現状である。

ここに、特許出願として提案されている現状の技術について概観すると次のようである。

熱間プレスの利点としては、プレス成形とともに熱処理を行えることが挙げられるが、その際にさらに同時に表面処理をも行うことが、特開平7-116900号公報に提案されている。しかし、前述のような表面酸化の問題を解決する手段については何ら開示されていない。

特開2000-38640号公報では、熱間成形時に耐酸化抵抗を発揮させるためにアルミニウムを被覆した鋼板を提案しているが、このような鋼板も普通鋼と比較し

た場合、大幅なコスト増となる。

防錆性あるいは耐食性改善という面だけからでは、特開平 6 - 240414号公報で提案されているように、鋼材の鋼成分にCr、Mo等の元素を添加して耐食性を向上させている例もある。しかし、このような対策では、Cr、Mo添加でコスト高となるばかりでなく、プレス成形用の材料の場合、同合金成分の添加によるプレス成形性の劣化の問題がある。

発明の開示

本発明の課題は、熱間プレスを行っても所定の耐食性を確保でき、外観劣化が生じない鋼材を提供することである。

本発明の具体的課題は、耐食性確保のための後処理を必要とせずに、鋼板の熱間プレス成形を可能とし、同時に耐食性をも確保できる技術を提供することである。

本発明者らは、鋼板をそのままプレス成形するのではなく、変形抵抗を低減させるべく高温状態でプレス成形を行い、同時にそのときに、後処理を行うことなく優れた耐食性を確保すべく、もともと耐食性に優れるめっき鋼板に熱間プレス成形を行うというアイデアを得た。そして、これに基づき、腐食性湿潤環境において犠牲防食作用のある亜鉛系めっき鋼板に熱間プレスを適用することを着想した。しかし、熱間プレスは700 ～1000℃という温度で加熱することを意味するのであって、この温度は、亜鉛系めっき金属の融点以上の温度であって、そのような高温に加熱した場合、めっき層は溶融し、表面より流失し、あるいは溶融・蒸発して残存せず、たとえ残存しても表面性状は著しく劣ったものとなることが予測された。

しかしながら、さらに、その後種々の検討を重ねる内に、加熱することによりめっき層と鋼板とが合金化することで何らかの変化が見られるのではないかと考え、予備試験として各種めっき組成および各種雰囲気、実際に700 ～1000℃の温度に加熱を行い、次いで熱間プレスを行ったところ、それまでの予測に反して、下層の亜鉛の蒸発を防止する一種のバリア層としてめっき層表面に亜鉛の酸化皮膜が形成されることにより、熱間プレスを行うことができることが判明した。

このバリア層は、熱間プレスに先立つ加熱前にある程度形成されていることが必要で、その後、700 ～1000℃に加熱されることによっても形成が進むと推測している。

さらに、めっき層の分析を行ったところ、かなり合金化が進んでおり、それにより、めっき層が高融点化してめっき層表面からの亜鉛の蒸発を防止しており、かつ鋼板表面での鉄酸化物形成を抑制していることが判明した。しかも、このようにして加熱されためっき層は熱間プレス成形後においてめっき層と母材である鋼板との密着性が良好であることも判明した。

したがって、表面に酸化皮膜を有する亜鉛めっき鋼板を利用すれば熱間プレス成形が行えることが分かった。

このように亜鉛または亜鉛系合金めっき（以下、「亜鉛系めっき」または単に「亜鉛めっき」と称することもある）層を有する鋼板を加熱して、めっき層表面にZnO 層を十分に形成させると、熱間プレス成形における加熱段階でのZnの蒸発を抑制することができる。また、素地鋼板とめっき層の間でFeとZnの相互拡散が起こり、その結果、めっき層中のFe質量％が増加して、Fe-Zn 合金層が形成される。つまり、適正化された亜鉛または亜鉛系合金めっき層を有する鋼板を加熱すると、表面から順にZnO 層、Fe-Zn 合金層、素地鋼板の3層構造が得られ、熱間プレスに有害なFe酸化物は形成されない。

このように本発明において、めっき層の融点付近の温度域に加熱してもめっき層が残存する理由は、めっき層よりも耐熱性を有する密着性良好な酸化皮膜層が亜鉛の蒸発を阻止するバリア層としてめっき層表面に形成されるためと考えられる。さらに、かかる作用が十分に発揮されるためには、めっき層と鋼板の合金化が進行しめっき層自体の融点が高くなることも影響しており、好ましくはこれらの両者の作用効果によって、めっき層を構成する亜鉛の沸点以上である950℃に加熱してもめっき層は消失することなく、鋼板表面の酸化を抑制していると推定される。

もちろん、かかるZnO 層は各種の他の手段で予めめっき層表面に設けてもよい。

ところで、熱間プレスの工程においては様々な理由で、鋼板には過度な加熱が

行われる場合がある。例えばC含有量の高い同一鋼材を用いる場合でも高強度を発現させるため、通常よりは高温（例えば900℃以上）あるいは長時間（例えば5分以上）で加熱される場合、あるいは加熱ラインの異常停止や生産上の都合で、加熱ラインのスピードを遅らせる場合もある。このようなケースにおいても熱間プレス時の加熱段階で表面に生成するバリア層の主成分であるZnO層を亜鉛めっき表面にあらかじめ積極的に生成させることで、過度な加熱あるいは高温の加熱が施される条件でも品質の良好な熱間プレス品が得られることを見出した。

本発明者らは、さらに検討の結果、亜鉛系めっき鋼板の亜鉛めっき層の上に、予めFe、Co、Niまたはそれらの合金からなる金属めっき層を形成することで、それをもって上述のバリア層として作用させることができ、上述のように、さらに過度な加熱が行われても熱間プレス成形品の品質が安定することを見出した。

すなわち、亜鉛めっき層のみの鋼板を加熱した場合は、めっき層の表面に酸化物が生じるとともに、鋼板とめっき層との間に合金化反応が生じるが、このとき表面の酸化反応が進みすぎ素地鋼板の酸化が起こることがある。しかし、亜鉛めっき層の上層としてFe、Co、またはNiの金属めっき層を施した場合は、亜鉛めっき層だけを設けただけの場合と比べて、速やかにFe、Co、またはNiの金属と亜鉛とが反応し、耐熱性の高い合金層が形成され、素地鋼板の酸化が起こりにくくなる。そのため、素地鋼板とこれらのめっき層との密着性が良好となり、熱間プレス成形においてもプレス成型時の金型への付着が抑制され良好な成形品が得られるのである。また、かかるプレス成形品は、後工程の塗装適合性を満足することも確認された。

ところで、特開2000-144238号公報および特開2000-248338号公報には、冷間加工により成形した部品の一部を、高周波誘導加熱した後に急冷し、鋼板を変態強化する技術が開示されている。これらは、防錆のために亜鉛系皮膜を有する鋼板を用いているが、加熱による亜鉛の消散を抑制するため、加熱温度を850℃以下にしたり、加熱時間を短時間にするという制約がある。850℃以下の加熱では、オーステナイト単相にならないため、焼入後のマルテンサイト体積率が少なくなり、高強度が得られない。短時間の加熱では、セメンタイトが完全に溶解できなくて固溶炭素が少なくなり、焼入後の強度が不足するという問題も考えられる

これらの技術を熱間プレスに適用することを考えると、短時間で加熱、急冷を行うことは設備的に困難をとまなう。さらに、高温で加工を受けたときの、皮膜の損傷については不明である。したがって、これらの技術をそのまま熱間プレスに転用しても、高強度かつ耐食性に優れた部材を得ることは難しいことが予測される。つまり、これらの従来技術によって本発明が教えられることはない。

図面の簡単な説明

図1は、実施例8で採用した連続溶融亜鉛めっきラインを模擬する熱履歴の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の具体的態様について詳述する。なお、本明細書において鋼組成およびめっき組成を規定する「%」は「質量%」である。

素地鋼材

本発明にかかる熱間プレス用の素地鋼材は、溶融亜鉛系めっき時のめっき濡れ性、めっき後のめっき密着性が良好であれば特に限定しないが、熱間プレスの特性として、難プレス成形材料である高張力鋼板もしくは熱間成形後に急冷して高強度、高硬度となる焼き入れ鋼板（たとえば下掲の表1にあるような化学成分の鋼板）が実用上は特に好ましい。一方、用途によっては、軟質な材料が求められる場合もある。このような場合には、例えば焼入れ性の低い鋼板を用いることができる。

本発明の更なる好適態様によれば、前記焼入れ鋼の化学組成は次のように規定することができる。

C : 0.08～0.45%

炭素(C)は、鋼板の焼入れ性を高めかつ熱間プレス後の強度を決定する重要な元素である。C含有量が0.08%未満では、その効果は十分でない。一方でC含有量が0.45%を超えると靱性劣化や溶接性劣化を招く。より望ましいC含有量は0.1～0.3%である。なお焼入れ性が不要でない場合、C含有量はこの範囲でなく

てもよいが3.0 %を超えると靱性が低下する可能性があるので3.0 %以下が好ましい。

Mnおよび／またはCr（合計）：0.5～3.0 %

MnおよびCrは、鋼板の焼入れ性を高めかつ熱間プレス後の強度を安定して確保するために、非常に効果のある元素である。しかし、(Mn および／またはCr) の合計含有量が0.5 %未満ではその効果は十分ではなく、一方で (Mnおよび／またはCr) 合計含有量が3.0 %を超えるとその効果は飽和し、逆に安定した強度確保が困難となる。より望ましい(Mn および／またはCr) の合計含有量は0.8 ～2.0 %である。

本発明において熱間プレスによる焼入れ性を確保するためには、上述のようにC、MnおよびCrの含有量を規定するだけで十分である。

さらにこのましくは、強度を高めるために、あるいは、それらをいっそう安定して実現するために、次のようにその添加元素を規定する。

Si:0.5%以下、P:0.05%以下、S:0.05%以下、Ni:2%以下、Cu:1%以下、Mo:1%以下、V:1 %以下、Ti:1%以下、Nb:1%以下、Al:1%以下、N:0.01%以下

これらの元素は、少なくとも1種添加され、鋼板の焼入れ性を高めかつ熱間プレス後強度の安定確保に効果のある元素である。しかし、上限値を超えて含有させてもその効果は小さく、かついたずらにコスト増加を招くため、各合金元素の含有量は上述の範囲とする。

ただし、P、Sについては不可避免的に存在することがあり、またSiおよび／またはAlについては脱酸材として添加されることもある。

B : 0.0001～0.004 %

Bは、鋼板の焼入れ性を高め、かつ熱間プレス後、目的とする強度を確実に得るという効果をさらに高める重要な任意添加元素である。しかし、B 含有量が0.0001%未満ではその効果は十分ではなく、一方でB 含有量が0.004 %を超えるとその効果は飽和し、かつコスト増を招く。より望ましいB 含有量は0.0005～0.002 %である。

さらに、本発明において、溶融亜鉛系めっき、特に合金化溶融亜鉛めっきを施す場合は、めっきの濡れ性、めっき後のめっき密着性、合金化処理のときの処理

速度が良好であることが望ましい。このような観点からは、素地鋼板の中のP およびSi含有量については以下のように制限することがさらに好ましい。

P：Pはめっきの合金化速度を遅くする元素であり、P含有量を低下すると合金化速度が速くなるため、合金化炉の温度を低くしたり、通板速度を増加させることができ、生産性が向上する。好ましい範囲は、0.015 %以下、さらに好ましい範囲は0.010 %以下である。

Si：Siは、溶融亜鉛系めっきの際のめっき濡れ性を阻害し、めっきの合金化速度を遅くする元素である。めっき濡れ性を確保するためには、0.5 %以下にする。Siを低下すると合金化速度が速くなるため、合金化炉の温度を低下したり、通板速度を増加させることができ、生産性が向上する。そのため好ましい範囲は、0.1 %以下、さらに好ましい範囲は0.05%以下である。

本発明によりプレス成形を行う母材の形態は、一般には鋼板であるが、本発明にかかる熱間プレス成形の形態として曲げ加工、絞り成形、張出し成形、穴拡げ成形、フランジ成形等があるから、その場合には、棒鋼、鋼線、鋼管などを素材として用いてもよい。

また、例えば、Si含有鋼やステンレス鋼のようにめっき濡れ性、めっき密着性に問題のある鋼種でもプレめっき処理等のめっき密着性向上手法を用いてめっき密着性を改善することで本発明に用いることができる。

表 1

鋼化学成分 (mass%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	Cr	Mo
A	0.2	0.3	1.3	0.01	0.002	0.05	0.02	0.004	—	—
B	0.4	0.2	1.2	0.01	0.001	0.03	0.01	0.003	—	—
C	0.1	0.05	1.1	0.02	0.005	0.04	0.01	0.003	—	—

亜鉛系めっき層

本発明において、バリア層を備えた亜鉛系めっき層を設けるには、例えば通常の溶融亜鉛めっき処理を行ったのち、酸化性雰囲気中での加熱、つまり特定条件下の合金化処理を行えばよい。このような合金化処理はガス炉等で再加熱することにより行われるが、そのときめっき層表面の酸化ばかりでなく、めっき層と母材の鋼板との間で金属拡散が行われる。通常このときの加熱温度は550 ～650 ℃である。

かかるめっき層は、通常、鋼板表面に直接設けられているが、かかるめっき層と鋼板表面との間に他のめっき層等が介在していてもよい。また、めっき層は通常両面に設けられるが、他の面が熱間プレスに有害でない予備処理層、あるいは保護層を有している限り、片面だけに本発明にかかる上述のめっき層を設けてもよい。

本発明による具体的なめっき操作では、溶融亜鉛系めっきの場合、溶融した亜鉛および亜鉛合金めっき浴に鋼板を浸漬して引き上げる。めっき付着量の制御は引き上げ速度やノズルより吹き出すワイピングガスの流量調整により行う。合金化処理はめっき処理後にガス炉や誘導加熱炉などで追加的に加熱して行う。かかるめっき操作は、鋼板の連続めっき法あるいは切り板単板めっき法のいずれによってめっきを行ってもよい。

もちろん、所定厚みのめっき層が得られるのであれば、例えば、電気めっき、溶射めっき、蒸着めっき等その他いずれの方法でめっき層を設けてもよい。

めっき付着量はZnに換算して90g/m²以下が良好である。これを超えるとバリア層としての亜鉛酸化物層は、十分に形成されるが、その形成が不均一となり外観上問題となりやすい。またFeとZnの相互拡散が十分に進まず、溶融亜鉛層が残存するため、プレス成形時に亜鉛が飛散して金型が汚染されることがある。10g/m²未満というように薄過ぎるとプレス成形後に所要の耐食性を確保できなくなったり、あるいは加熱の際に鋼板の酸化を抑制するのに必要な酸化亜鉛層を形成できなくなったりする。通常は20g/m²程度以上は確保する。加熱温度が高くなるなど、より過酷な加熱の場合、望ましくは40～80g/m²さらに好ましくは45～65g/m²である範囲で性能良好となる。

亜鉛系めっき層の組成は特に制限がなく、純亜鉛めっき層であっても、Al、Mn、Ni、Cr、Co、Mg、Sn、Pbなどの合金元素を少なくとも1種の目的に応じて適宜量添加した亜鉛合金めっき層であってもよい。その他原料等から不可避免的に混入することがあるBe、B、Si、P、S、Ti、V、W、Mo、Sb、Cd、Nb、Cu、Sr等のうちのいくつかが含まれることもある。

亜鉛合金めっきとしては、次のような系が例示される。

亜鉛-鉄合金めっき、亜鉛-12%ニッケル合金めっき、亜鉛-1%コバルト合金めっき、55%アルミニウム-亜鉛合金めっき、亜鉛-5%アルミニウム合金めっき、亜鉛-クロム合金めっき、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき、スズ-8%亜鉛合金めっき、亜鉛-マンガン合金めっきなどである。

しかし、純亜鉛めっき層またはそれを加熱して得た合金化亜鉛めっき層の方が低コストで望ましい。

さらに好ましくは、合金化溶融亜鉛めっき層であって皮膜中Fe%が5~80%、より好ましくは10~30%、さらに望ましくは13~20%のものである。

この理由は、このZnO層が表面に全面形成されるまでは、ZnO層形成とZn蒸発が競合するため、めっき層の初期Fe質量%が5%未満と低くて融点が低い場合には、FeとZnの相互拡散が十分進まず、Zn蒸気圧が高くなるため、ZnO層が全面に形成される前にZnが蒸発し、Fe酸化物生成が抑制できない。一方、めっき層の初期Fe質量%が高い場合には、ZnO層が全面的に形成されづらくなり、下層のFe-Zn合金層が酸化され、Fe酸化物が生成されやすくなるためである。なお常温のプレス成形では皮膜中Fe量が増加するとめっき皮膜の加工性が低下するのでFe含有量は高くても13%前後であった。しかし、本発明においては熱間プレス成形では常温よりも鋼板およびめっき皮膜が軟質のためFe含有量が高くても成形が可能である。

通常、溶融亜鉛めっき浴には、Alが含有されており、本発明の場合にも、めっき皮膜中Al含有量は0.08~0.4%の範囲であれば良い。さらに望ましくは0.08~0.3%である。めっき皮膜中のFe含有量を高くするにはAl濃度が低いほうがよい。

バリア層

本発明によれば、亜鉛系めっき層の表面には、加熱時の亜鉛の蒸発を防止するバリア層が形成されている。バリア層として作用するZnO から成る酸化皮膜の場合、通常、その量は、厚さ0.01～5.0 μm 程度で、Zn換算量で 10mgm^{-2} 以上で十分である。

さらに、上記酸化皮膜に代えて、バリア層として上層の金属または合金めっき層（以下、「上層めっき層」という）を形成させてもよく、通常、その量は、0.2 ～10g/m²程度で十分である。

上層めっき層

亜鉛系めっき層の上にバリア層として、Fe、Co、Niおよびそれらの合金から成る群から選んだ少なくとも1種の金属または合金のめっきを施して上層めっき層としてもよい。熱間プレス加工前に加熱される際に亜鉛めっきままの場合と比べて、速やかにFe、Co、Niの金属とめっき層中の亜鉛とが反応し、耐熱性の高い合金層が速やかに形成され酸化物層が形成されにくく、より熱間プレス成形用として好適となる。

上層めっき層の好適な付着量の下限は0.2 g/m²であり、これを下回ると、亜鉛めっきままの場合に比べるとほとんど上層めっき層の効果が確認できない。また上限は好ましくは10.0g/m²である。これを超えると、亜鉛系めっき層の上層の金属あるいは合金めっき層の効果が飽和するだけで経済的に不利であり、さらに、Fe、Co、Niなどの金属あるいは合金は亜鉛と電位差を生じさせるため、腐食しやすくなる場合が多く、塗装後耐食性を低下させる場合がある。

かかる上層めっき層は通常、電気めっきにより設けられるが、場合によりスパッタ法、蒸着法、その他適宜手段で設けてもよい。

酸化亜鉛層

酸化亜鉛層の生成方法は下記の通り種々あるが、下記工程のいずれも製造工程の都合に応じて適用可能である。それぞれについて好ましい実施の態様について説明する。

(1)酸化亜鉛量とその定量

前述のようにZnO 層は、「バリア層」の役目を果たす。その効果が認められるのはZnO に含まれるZn量として10 mgm^{-2} 以上である。上限は特に規定されないが

、多すぎるとパウダリング等が生じる他、上記の「バリア層」としての役目が飽和するため 10000mgm^{-2} 以下が好ましい。より好ましい範囲は 100mgm^{-2} 以上 2000mgm^{-2} 以下である。

ZnO 層を生成させるためには種々の手段が考えられるが、各々でとりうる工程と熱間プレス工程に適したZnO 量およびその製法を決定するのがよい。

酸化亜鉛層およびそのZn量の定量方法は、5%ヨウ素-メタノール溶液でめっきを溶解し、発生した残渣を塩酸に溶解し定量する方法や重クロム酸アンモニウム水溶液にて表面の酸化膜を溶解し定量する方法のいずれもが用いられる。溶解した溶液は、それぞれの溶液のブランクを使用してICP(誘導結合プラズマ分析)などの発光分析などでZn量を定量することができる。

(2) 表面酸化法

これは、鋼材に亜鉛または亜鉛系合金めっきを施した後、めっき表面を酸化させる処理である。これはすでに説明したところである。

熔融亜鉛系のめっきの場合は、通常、めっき後不活性雰囲気中で冷却されるが、その雰囲気を若干酸化性の雰囲気にすることや、通常のめっき工程後亜鉛めっき層を加熱することでも同様に目的は達せられる。特に電気めっき材の場合はめっき時に加熱されないため、後者の方法が有効である。酸化する雰囲気としては露点を上げるのが好適であり、特に露点 30°C 以上の雰囲気下で加熱することでZnO層を効率よく生成させることができる。加熱温度は亜鉛の融点以下であれば好ましいが、熔融亜鉛めっきの合金化を生じさせる際の炉内雰囲気の露点を上昇させることでも目的は達せられる。これは酸化性雰囲気での加熱、つまり通常の合金化処理を行えばよい。

(3) 酸化剤接触法

これは、鋼材に亜鉛系めっきを施した後、酸化剤を含有する溶液に接触させる処理である。

例えば硝酸(HNO_3)や硝酸塩(例: NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)や過マンガン酸塩(例: KMnO_4)や重クロム酸塩(例: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、過酸化水素(H_2O_2)などを酸化剤として含む水溶液にめっき鋼材を接触させることで、表面にZnOを生成させることができる。その酸化剤の濃度は許容される工程(時間や温度)により決めればよ

いが、概ね 1～100g/l の範囲で ZnO を 10 mgm^{-2} 以上 (Zn 換算) 付与させることは可能である。

接触時間は工程の都合によるが 0.5s 以上が好ましく 2～10 s がより好ましい。接触時間が長くなっても本発明の効果を減じるものではないが、設備が大がかりになったり生産性を阻害する可能性があり、より短時間で効率よく ZnO 層を生成させることが肝要である。特に熔融亜鉛系めっき層に本発明を適用する場合は、本工程前に表面をアルカリ性の水溶液 (例 10% NaOH 水溶液) に接触させることで、表面の Al 等の不純物を除去することが好ましく、これにより後工程の酸化剤含有水溶液との接触の際に効率よく ZnO を生成させることができる。

水溶液のめっき鋼材への接触方法は、浸漬や噴霧、スプレー、ロールコート、ナイフコートなどいずれも使用できるが、接触後は水洗してから乾燥することが望ましい。水洗しないと、ZnO が生成すると共に上記塩類の付着が生じ耐錆性が劣化するからである。

(4) Zn+酸化剤接触法

これは、鋼材に亜鉛系めっきを施した後、Zn イオンと酸化剤を含有する水溶液に接触させる処理である。

酸化剤と併せて Zn イオンを有する化合物を水溶液中に共存させ、これに接触させる方法である。このときの酸化剤は前述の酸化剤接触法におけるそれと同様であればよい。このように酸化剤を含有する水溶液に Zn イオンを添加することにより一層効率よく ZnO 層を形成させることができる。Zn イオンが無い場合は、めっき層の溶解、ZnO 生成という過程を経るが、めっき層溶解の起こる pH は一般的に低く、逆に ZnO が生成、沈殿の起こる pH は高いため、pH の高い領域 (pH: 3～7) で Zn イオンと酸化剤を両方含有させることで効率的に ZnO を表面に生成させることができる。

亜鉛源としての硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) や硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) などの水溶液を調整しさらに前述の酸化剤を併用することでめっき鋼材表面に ZnO を形成せしめることができる。その他の条件については前述の酸化剤接触法に同じである。

(5) 陽極電解法

これは、鋼材に亜鉛系めっきを施した後、水溶液中で陽極電解を行う処理である。

めっき鋼材を陽極として水溶液中で酸化させることで、めっき鋼材表面にZnO層を形成させることができる。その際の水溶液は酸性あるいはアルカリ性の水溶液が好ましい。アルカリの場合はNaOHやKOHの水溶液を1質量%～10質量%濃度として使用することが好ましい。少なすぎると溶液中の電気効率が低下し、大きすぎると亜鉛へのエッチングが過度となり表面品質に影響する。酸性の場合は塩酸や硫酸の水溶液を0.1～1質量%濃度とするのがよい。少なすぎると溶液中の電気効率が低下し、大きすぎると亜鉛へのエッチングが過度となり表面品質に影響する。電流密度としては1～100A/dm²の範囲が好ましいが、工程や処理速度により使い分ければよい、ただし電流密度が大きいと効率が悪くなるうえ表面品質が低下する一方、電流密度が小さすぎると、処理時間が長くなるので、5～30 A/dm²の範囲が好ましい。

(6) 陰極電解法

これは、鋼材に亜鉛系めっきを施した後、Znイオンと酸化剤を含む水溶液中にて鋼材を陰極とする電解をおこなう処理である。

この方法により、鋼材表面にZnO層を形成させることができる。Znイオン源および酸化剤の水溶液中での含有量はZn+酸化剤接触法と同様でよく、水溶液中の電気伝導度が要求される場合はさらに塩類を添加することで、伝導度を確保すればよい。電流密度としては1～100A/dm²の範囲が好ましいが、工程や処理速度により適宜選択すればよい。ただし電流密度が大きいと効率が悪くなるうえ表面品質が低下する一方、電流密度が小さすぎると、処理時間が長くなるので、5～30 A/dm²の範囲が好ましい。

(7) ZnOゾル塗布法

これは、鋼材に亜鉛系めっきを施した後、ZnOゾルを含む溶液を表面に塗布する処理である。

亜鉛イオンを含有する酸性水溶液に、コロイドを安定化させる有機添加剤（有機酸イオンなど）を加えた後、水溶液を徐々に中性化することでZnOのゾルを生成させることができる。またZnOを微粒化し有機結着剤（例：ポリアクリル酸、

ポリビニールアルコール等)を用いることでもZnOのゾルを生成させることができる。このようなZnOゾルを含む溶液を亜鉛めっき鋼材に塗布・乾燥することでZnO層を形成させることができる。

添加量が多いほどZnOの鋼板への結着効果が高まるので良いが、熱間プレス時にガス化し、不具合を生じるので、添加量はZnO 100重量部に対して5重量部以下、好ましくは1重量部以下とするのが良い。

このときの塗布方法は、浸漬や噴霧、スプレー、ロールコート、ナイフコートなどいずれも使用でき、乾燥は80℃以上で行うことが好ましい。水分が残留しているとめっき層の耐錆性が劣ることがあり、表面がべとついたりしてハンドリングが悪くなることがある。

ここで、本発明にかかる熱間プレス用鋼板の製造方法について説明する。

本発明にかかる鋼板は、熱間プレスの際にオーステナイト域またはオーステナイト域近傍に加熱され、その温度域でプレス成形されるのが好ましい。したがって、加熱前の室温での機械的性質は重要ではなく、加熱前の金属組織については特に規定しない。つまり、めっき前の素地鋼板として熱延鋼板または冷延鋼板のいずれを使用してもよく、いわゆる鋼板であればよく、その製造方法については限定しない。しかし、生産性の観点から、好適な製造方法を以下に述べる。

熱間圧延

熱間圧延は、常法により行えばよく、圧延の安定性の観点から、オーステナイト域で行うことが好ましい。巻取温度が低いと、マルテンサイト組織となって強度が上昇し、連続溶融亜鉛めっきラインの通板や、冷間圧延が困難になる。一方、巻取温度が高いと、酸化スケールが厚くなり、引き続き行う酸洗の効率が低下したり、また、酸洗を行わず直接めっきする場合は、めっき密着性が劣化する。したがって、巻取温度は、500～600℃が好ましい。

冷間圧延

冷間圧延は、常法によっておこなう。本発明において鋼板の炭素量が多い場合、過度の圧下率で冷間圧延するとミルの負担が大きくなる。また、加工硬化により冷間圧延後の強度が高くなりすぎると、亜鉛めっきラインにて、コイル接続時の溶接強度やライン通板能力が問題となる。したがって、圧下率は80%以下が好

ましく、70%以下がさらに好ましい。

なお、冷間圧延を行うとそれだけコスト増となるので、熱間圧延で製造可能な板厚、板幅の鋼板については、冷間圧延を省略し、熱間圧延ままの鋼板を用いるのが好ましい。

亜鉛系めっき

本発明にかかるめっき鋼板の亜鉛系めっき層の形成は、熔融めっき、電気めっき、溶射、蒸着等、その方法は限定されない。また、鋼帯を連続処理してもよいし、切り板単体で処理してもよい。一般には、生産効率に優れた連続熔融亜鉛めっきラインを用いるのが好ましい。

したがって、以下に連続熔融亜鉛めっき方法について説明する。めっき操作それ自体すでに説明したが、それを補足すると次の通りである。

通常の連続熔融亜鉛めっきラインは、加熱炉、冷却ゾーン、熔融亜鉛浴、合金化炉が連続して配置されている。本発明においては、素地鋼板の金属組織を特に限定しないので、加熱炉および冷却ゾーンにおけるヒートパターンは特に限定されない。しかしながら、本発明にかかる鋼板が炭素量が高く、焼きが入り易い成分を含む場合、ライン中で非常に高強度の鋼板になる恐れがある。通板の容易性、製造可能範囲（板厚、板幅）を考慮して、鋼板が過度に高強度にならないヒートパターンが好ましい。

最大加熱温度

熔融めっきに先立って行う加熱に際して、加熱炉における加熱温度が Ac_1 点未満の場合、加熱中に鋼板の回復、再結晶が起こり、加熱前と比較し強度は低下する。したがって、通板性に問題を生じることはない。炉の加熱エネルギーを節約する観点からは、めっき性を阻害しない範囲で、低温で加熱することが好ましい。

一方、最大加熱温度が Ac_1 点以上の場合、加熱中に鋼板の回復、再結晶が起きるとともに、オーステナイト相が出現し、その後の冷却条件によっては、高強度の変態生成相が形成される。

冷却速度

熔融めっき浴は通常460℃程度に保持されており、加熱された鋼板はめっき浴

温度にまで冷却される。このとき加熱温度が Ac_1 点未満の場合、冷却速度は金属組織に影響しないので、任意の速度で冷却して良い。

一方、 Ac_1 点以上に加熱してオーステナイトが生じた場合、冷却速度が速すぎると、オーステナイトがベイナイトまたはマルテンサイト主体の組織に変態し、鋼板の強度が高くなるので好ましくない。具体的には、最高加熱温度から、500℃までの平均冷却速度を、臨界冷却速度以下にすることが好ましい。

なお、この臨界冷却速度の測定方法は、後述する実施例にてさらに具体的に説明する。また、臨界冷却速度は、鋼板の焼入性の指標として用いるものであり、マルテンサイト単相組織を生じる冷却速度である。

上述の条件で冷却された鋼板に少量のベイナイトまたはマルテンサイトが含まれていたとしても、本発明の製造方法の効果が否定されるものではない。しかしながら、できるだけ低強度にして通板性を高めるという観点からは、冷却速度をできるだけ遅くし、ベイナイトまたはマルテンサイトを形成しないことが好ましい。

すでに述べたように、本発明の場合、亜鉛系めっきに続く合金化処理、その他のZnO層形成処理によってバリア層を形成してもよく、あるいは上層めっきによってバリア層を形成してもよい。

調質圧延

鋼板の平坦矯正、表面粗度の調整のために、調質圧延を適宜行ってもよい。

このようにして製造された鋼板、つまり、表層にバリア層を備えた亜鉛系めっき鋼板を次いで所定温度にまで加熱し、プレス成形を行う。

本発明にかかる鋼板の熱間プレス成形は特に制限はなく、通常行われているプレス成形を熱間にて行えばよい。すなわち、 Ac_3 点以上に加熱した鋼板を、臨界冷却速度以上で冷却できる方法でプレス成形すれば、母材成分で決定される最高強度が得られる。

熱間プレスに先立って、例えば、通常700～1000℃に加熱するが、素材鋼板の種類によっては、プレス成形性がかなり良好なものがあり、その場合にはもう少し低い温度に加熱するだけでよい。本発明の場合、鋼種によってはいわゆる温間プレスの加熱領域に加熱する場合も包含されるが、通常は、上述のように700～

1000℃に加熱する。

このときのプレス成形に先立つ加熱温度は焼き入れ鋼であれば目標とする硬度となる焼入温度に加熱したのち一定時間保持し高温のままプレス成形を行い、その際に金型で急冷する。焼入れを必要としない場合には、プレス成形が可能な程度に材料が軟化する温度に加熱すればよい。

この場合の加熱方法としては電気炉、ガス炉や火炎加熱、通電加熱、高周波加熱、誘導加熱等が挙げられる。また加熱時の雰囲気も特に制限はないが、予めバリア層が形成されている材料の場合には、そのようなバリア層の維持に悪影響を与えない限り、特に制限はない。

熱間プレス成形の特徴として成形と同時に焼入れを行うことから、そのような焼入れを可能とする鋼種を用いることが好ましい。もちろん、プレス型を加熱しておいて、焼き入れ温度を変化させ、プレス後の製品特性を制御してもよい。

本発明によれば、熱間プレスによる酸化物層が形成されないため、プレス後は前述のショットブラスト工程等は必ずしも必要でない。しかし、必要に応じてショットブラスト等により表面の亜鉛酸化物層を除去してもよい。

次に、実施例によって本発明の作用効果をさらに具体的に説明する。

実施例

[実施例 1]

本例では、板厚み1.0mm の表 1 に示す鋼種 A の溶融亜鉛めっき鋼板を650℃で合金化処理を行い、次いで大気雰囲気の中加熱炉内で950℃×5分加熱して、加熱炉より取り出し、このままの高温状態で円筒絞りの熱間プレス成形を行った。このときの熱間プレス成形条件は、絞り高さ25mm、肩部丸み半径R5mm、ブランク直径90mm、パンチ直径50mm、ダイ直径53mmであった。成形後のめっき層の密着状態をめっき層の剥離の有無で目視判定して成形性として評価した。なお、本例においては、鋼板の温度はほぼ2分で900℃に到達していた。

このようにして得られた熱間プレス成形品について下記要領で塗膜密着性、塗装後耐食性（単に耐食性という）をそれぞれ評価した。

塗膜密着性試験

本例で得た円筒絞り体から切り出した試験片に、日本パーカライジング（株）製PBL-3080で通常の化成処理条件により磷酸亜鉛処理したのち関西ペイント製電着塗料GT-10 を電圧200Vのスロープ通電で電着塗装し、焼き付け温度150℃で20分焼き付け塗装した。塗膜厚みは20 μ mであった。

試験片を50℃のイオン交換水に浸漬し240時間後に取り出して、カッターナイフで1mm幅の碁盤目状に傷を入れ、ニチバン製のポリエステルテープで剥離テストを行い、塗膜の残存マス数を計数し、塗膜密着性を評価した。なお、全マス数は100個とした。

評価基準は残存マス数 90～100 個を良好：評価記号○、0～89個を不良：評価記号×とした。

塗装後耐食性試験

塗膜密着性試験の場合と同様にして得た試験片の塗膜にカッターナイフで素地に達するスクラッチ傷を入れた後、JIS Z2371 に規定された塩水噴霧試験を480時間行った。傷部からの塗膜膨れ幅もしくは錆幅を測定し、塗装後耐食性を評価した。

評価基準は錆幅、塗膜膨れ幅のいずれか大きい方の値で 0mm以上～4mm 未満を良好：評価記号○、4mm 以上を不良：評価記号×とした。

これらの試験結果を表2にまとめて示す。

比較例として、Cr-Mo 鋼板、冷延鋼板およびステンレス鋼板について950℃×5分の加熱を行ってから同様の熱間プレス成形を行い、上述のような特性評価を行った。

結果は表2にまとめて示すが、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いた場合は良好な特性を示すが、Cr-Mo 鋼板やステンレス鋼板や冷延鋼板を用いた場合は、酸化物が形成され、黒色化し、この酸化物が剥離し、プレス成形時押し込み疵が生じた。また、塗膜密着性、耐食性も不合格であった。

表 2

例 No.	プレス成形 母材	片面当り めっき 付着量 (g/m ²)	加熱後外観	成形性	塗膜 密着 性	耐 食 性
1	合金化溶融 亜鉛めっき 鋼板	60	均一な酸化 皮膜形成	異常なし	○	○
2	Cr-Mo鋼板 (SCM430)	0	黒色化	酸化膜 剥離	×	×
3	冷延鋼板 (SPC)	0	黒色化	酸化膜 剥離	×	×
4	ステンレス鋼 (SUS410)	0	黒色化	酸化膜 剥離	×	×

[実施例 2]

本例では、前述の鋼種 A について実施例 1 と同様の試験を繰り返したが、表 3 に示すとおり、めっき付着量を種々に変え、まためっき直後の合金化処理の条件を変えることによってめっき皮膜中の Fe 含有量を変えた。

本例では合金化処理めっき鋼板にさらに熱間プレス成形に先立って (A) 大気雰囲気加熱炉 950 °C × 5 分加熱と、(B) 大気雰囲気加熱炉 850 °C × 3 分加熱による加熱を行った。例 No. 9 ~ 23 では、めっき層の Fe 含有量を変化させているが、これは熱間プレスに先立つ加熱以前に、合金化処理温度 (500 ~ 800 °C) や時間 (30 分以下) を変化させることにより行った。また、No. 18 ~ 23 は、条件 (B) における熱間プレスに先立つ加熱時の時間を 3 分から 6 分間に延長し、より過酷な条件 (C) で熱間プレスを行った。

結果を表 3 にまとめて示す。

表 3

例 No.	片面当り めっき 付着量 (g/m ²)	めっき 皮膜組成 Fe (質量%)	加熱 条件	加熱後外観	成形性	塗膜 密着 性	耐食 性
1	20	10	B	均一な酸化 皮膜形成	異常なし	○	○
2	40	10	B	〃	〃	○	○
3	60	10	B	〃	〃	○	○
4	80	10	B	〃	〃	○	○
5	90	10	B	〃	〃	○	○
6	40	10	A	〃	〃	○	○
7	60	10	A	〃	〃	○	○
8	80	10	A	〃	〃	○	○
9	60	5	B	〃	〃	○	○
10	60	10	B	〃	〃	○	○
11	60	13	B	〃	〃	○	○
12	60	15	B	〃	〃	○	○
13	60	20	B	〃	〃	○	○
14	60	25	B	〃	〃	○	○
15	60	30	B	〃	〃	○	○
16	60	50	B	〃	〃	○	○
17	60	80	B	〃	〃	○	○
18	60	10	C	〃	〃	○	○
19	60	13	C	〃	〃	○	○
20	60	15	C	〃	〃	○	○
21	60	20	C	〃	〃	○	○
22	60	25	C	〃	〃	○	○
23	60	30	C	〃	〃	○	○

加熱条件A：大気雰囲気炉950℃×5分加熱後プレス成形

B：大気雰囲気炉850℃×3分加熱後プレス成形

C：大気雰囲気炉850℃×6分加熱後プレス成形

[実施例 3]

本例では、表 1 の各鋼種について実施例 1 と同様の試験を繰り返し、得られた試験片について成形性、塗膜密着性、耐食性の評価試験を行った。結果を表 4 にまとめて示す。

表 4

例 No.	片面当り めっき 付着量 (g/m ²)	めっき 中Fe (質量%)	母材 鋼種 (厚さ 1.2mm)	加熱後外観	成形性	塗膜 密着 性	耐 食 性
1	60	15	A	均一な酸化 皮膜形成	異常なし	○	○
2	60	15	B	〃	〃	○	○
3	60	15	C	〃	〃	○	○

[実施例 4]

表 1 の板厚1.0mm の鋼種Aに表 5 に示すように各種亜鉛めっきあるいは亜鉛合金めっきを施し、一部については下記の各種の方法にて亜鉛めっきあるいは亜鉛合金めっき表面にZnO 層を形成させた。ZnO 付着量はZn量で示す。このときのZnO 生成条件は次の通りである。

A : 合金化炉内で露点30℃ 以上で酸化させた (炉内板温460 ℃、保持時間任意)

B : 酸化剤水溶液 (硝酸 1 %40℃) に浸漬

C : Znイオン + 酸化剤水溶液 (硝酸亜鉛 6 水和物100g/l + 硝酸10g/l 、40℃)

D : 5 %NaOH水溶液中で陽極電解、電流密度20A/dm² 、通電時間任意

E : Znイオン + 酸化剤水溶液 (硫酸亜鉛 7 水和物50g/l + 硝酸Na 50g/l、50℃)
15A/dm² で陰極電解、通電時間任意

F : ZnO ゾル (ポリアクリル酸0.5 %添加) をロール塗布 → 乾燥(100℃、30秒)

次いで、大気雰囲気炉内で表 5 に示すような加熱条件にて加熱後円筒絞り成形試験を行った。このときの熱間プレス成形は、直径90mmの円形ブランクを、ポンチ径50mm、ポンチ肩 R 5 mm、ダイス径53mm、ダイス肩 R 5 mmで絞り高さ25mmの模擬成形の条件で行った。ブランク押さえ力(BHF) は 1 tonFとした。

成形後に表面状態の目視判定を行った。さらにこのようにして得られた熱間プレス成形品について実施例 1 と同様にして塗膜密着性および塗装後耐食性の評価

を行った。

これらの試験結果を表5にまとめて示す。

表5

試 番	亜鉛めっき		ZnO生成条件		ZnO 付着量 (mg/m ²)	加熱条件		プレス品 外観	塗装性	
	*1 めっき	付着量 (g/m ²)	生成 方法	詳細条件		温度 (℃)	時間 (分)		塗膜 密着性	耐食 性
1	—	40	—	—	—	900	5	スケール発生 剥離	×	×
2	EG	40	—	—	1.2	900	8	茶変 粉化物有	×	○
3	GI	60	—	—	6.5	900	8	茶変 粉化物有	×	○
4	EG	40	B	浸漬時間1s	10.8	900	8	茶変 粉化物無	○	○
5	EG	40	C	浸漬時間1s	30.5	900	8	正常	○	○
6	EG	40	B	浸漬時間3s	65	900	8	正常	○	○
7	EG	40	C	浸漬時間4s	120	900	8	正常	○	○
8	EG	40	D	通電時間3.5s	350	900	8	正常	○	○
9	EG	40	E	通電時間5s	450	900	10	正常	○	○
10	EG	40	D	通電時間7s	1200	900	10	正常	○	○
11	EG	40	E	通電時間10s	1600	900	10	正常	○	○
12	EG	40	F	—	3400	900	10	正常	○	○
13	EG	40	F	—	6500	950	8	正常 粉化有	○	○
14	GA	60	A	保持時間1s	25	900	8	正常	○	○
15	GA	60	A	保持時間2s	124	900	8	正常	○	○
16	GA	60	A	保持時間3s	340	900	8	正常	○	○
17	GA	60	A	保持時間5s	800	950	10	正常	○	○
18	GI	60	D	通電時間7s	800	900	8	正常	○	○
19	GI	60	D	通電時間10s	1300	950	10	正常	○	○
20	GI	60	B	浸漬時間5s	120	900	8	正常	○	○
21	GI	60	C	浸漬時間10s	300	900	10	正常	○	○
22	ZnNi	30	—	—	2	900	8	茶変 粉化物有	×	○
23	ZnNi	30	B	浸漬時間5s	135	900	8	正常	○	○
24	ZnNi	30	C	浸漬時間5s	215	900	8	正常	○	○
25	ZnNi	30	D	通電時間2s	200	900	8	正常	○	○
26	ZnNi	30	E	通電時間2s	180	900	8	正常	○	○

*1：めっき種 — EG：電気亜鉛めっき、GA：合金化溶融亜鉛めっき (Fe 8wt%)

GI：溶融亜鉛めっき、ZnNi：電気亜鉛ニッケル合金めっき (Ni=12wt%)

〔実施例 5〕

表 1 の板厚 1.0mm の鋼種 A に表 6 に示すように各種亜鉛めっきあるいは亜鉛合金めっきを施し、一部についてはその上層に Fe、Co、Niめっき層を硫酸浴を利用した電気めっき法により形成させた。ついで大気雰囲気炉内で表 6 に示すような加熱条件にて加熱後、円筒絞り成形試験を行った。このときの熱間プレス成形は直径 90mm の円形ブランクを使い、ポンチ径 50mm、ポンチ肩 R 5mm、ダイス径 53mm、ダイス肩 R 5mm で絞り高さ 25mm の模擬成形条件で行った。しわおさえ力 (BHF) は 1tonF とした。

成形後に表面状態の目視判定を行った。

さらに得られた熱間プレス成形品について実施例 1 と同様にして塗膜密着性、塗装後耐食性の評価を行った。ただし、本例では、評価基準は、残存マス数 100 個を極めて良好：評価記号★、95～99 個を良好：評価記号◎、90～94 個をやや良好：評価記号○、そして 0～89 個を不良：評価記号×とした。

比較例として、冷延鋼板について 950℃×5 分の加熱を行ってから同様の熱間プレス成形を行い、上述のような特性評価を行った。

これらの結果を表 6 にまとめて示す。

表 6

試 番	亜鉛めっき層		上層めっき層		加熱条件		プレス品外観	塗膜 密着性	耐食性
	めっき 種	付着量 (g/m ²)	めっき 種	付着量 (g/m ²)	温度 (℃)	時間 (分)			
1	—	—	—	—	900	5	スケール発生剥離	×	×
2	GA	50	Fe	0.1	900	8	〃	◎	○
3	GA	50	Fe	0.2	900	8	正常	◎	○
4	GA	50	Fe	1	900	8	〃	◎	○
5	GA	50	Fe	2.2	950	10	〃	★	○
6	GA	50	Fe	5.6	950	10	〃	◎	○
7	GA	50	Fe	9.5	950	10	〃	◎	○
8	GA	50	Fe	12.2	950	10	〃	◎	○
9	GI	50	Ni	1	900	8	〃	◎	○
10	GI	50	Ni	5.2	950	10	〃	◎	○
11	GI	50	Ni	11.5	950	10	〃	◎	○
12	GF	60	Co	0.8	900	8	〃	◎	○
13	GF	60	Co	2.6	950	10	〃	◎	○
14	ZnNi	30	Fe	2.3	900	8	〃	◎	○
15	ZnNi	30	Fe	4	950	10	〃	◎	○
16	—	—	Ni	3.1	900	5	スケール発生剥離	×	×
17	—	—	Co	1.3	900	5	〃	×	×

注) E G : 電気亜鉛めっき、G A : 合金化溶融亜鉛めっき (Fe 8%)
 G I : 溶融亜鉛めっき、G F : 5 %Al含有溶融亜鉛合金めっき
 ZnNi : 電気亜鉛ニッケル合金めっき (Ni:12%)

[実施例 6]

表 7 に示した組成の鋼を実験室で溶製し、スラブとなした。このスラブを1200℃にて30分加熱した後、900℃以上で熱間圧延を行い、板厚3.2mmの鋼板とした。熱間圧延後は、550℃まで水スプレー冷却したのち炉に装入し、550℃で30分保持した後、20℃/時で室温まで徐冷することにより、熱間圧延後の巻き取り工程をシミュレートした。得られた熱延板は、酸洗によりスケールを除去した後、

冷間圧延にて板厚1.0mmとした。この鋼板の切板に、めっきシミュレータを用いて溶融亜鉛めっきを施し、その後、合金化処理を行った。まためっき層のFe含有量を変化させているが、これは合金化処理温度(500～800℃)や時間(30分以下)を変化させることにより行った。

幅50mmの短冊に切断した鋼板を大気雰囲気の中に加熱炉内で850℃×3分加熱して、加熱炉より取り出し、このままの高温状態で円筒形状に熱間プレス成形を行った。このときの金型は、パンチ幅50mm、パンチ肩R5mm、ダイ肩R5mmであり、成形深さは25mmであった。またプレス後の円筒体の立壁部中央について、ビッカース硬度測定(荷重9.8N、測定数:10)も行った。なお、本例においては、鋼板の温度はほぼ2分で850℃に到達していた。

このようにして得られた熱間プレス成形品について、実施例1の場合と同様にして、成形後の外観、塗膜密着性、塗装後耐食性をそれぞれ評価した。

成形後の外観は、鉄系酸化物からなる有害なスケール形成の有無により評価し、スケールが形成された場合には×、形成されなかった場合には○とした。またプレス金型への残存溶融亜鉛層の飛散による汚染有無を評価し、金型汚染が無かった場合には○、金型汚染があった場合には×とした。

以上の結果をまとめて表7に示す。

表 7

鋼種 No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Nb	Al	B	N	片面あ たりの Zn付着 量 (g/m ²)	めっき 層中の Fe含有 量 (%)	鉄系 酸化物 形成	金型汚 染	塗膜密 着性	耐食性	熱間ブ レス後 の平均 硬度 (Hv)
1	0.08	0.04	2.00	0.012	0.001	—	—	0.48	—	—	—	—	0.04	—	0.002	11	30	○	○	○	○	342
2	0.10	0.05	1.13	0.021	0.005	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.0001	0.002	31	25	○	○	○	○	361
3	0.12	0.02	1.51	0.010	0.002	—	—	—	—	—	0.03	—	0.04	0.0006	0.003	57	5	○	○	○	○	378
4	0.15	0.49	2.04	0.007	0.001	—	—	0.47	0.17	—	0.06	—	0.04	0.0001	0.005	60	20	○	○	○	○	410
5	0.18	0.48	1.47	0.009	0.001	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.0001	0.006	89	10	○	○	○	○	431
6	0.21	0.25	1.20	0.008	0.002	—	—	0.20	—	—	0.02	—	0.05	0.0007	0.005	61	18	○	○	○	○	479
7	0.27	0.11	1.50	0.001	0.001	—	—	0.20	—	—	—	—	0.03	0.0016	0.001	54	10	○	○	○	○	517
8	0.31	0.20	1.49	0.012	0.003	0.1	0.2	0.06	—	0.03	0.01	0.03	0.02	0.0001	0.005	52	13	○	○	○	○	557
9	0.33	0.11	1.53	0.001	0.001	—	—	0.21	—	—	—	—	0.04	0.0015	0.001	51	15	○	○	○	○	568
10	0.42	0.20	1.20	0.010	0.001	—	—	—	—	—	0.01	—	0.03	0.0001	0.003	48	20	○	○	○	○	675
11	0.21	0.25	1.20	0.008	0.002	—	—	0.20	—	—	0.02	—	0.05	0.0007	0.005	*	*	×	×	×	×	未評価
12	0.21	0.25	1.20	0.008	0.002	—	—	0.20	—	—	0.02	—	0.05	0.0007	0.005	5	8	×	×	×	×	未評価
13	0.21	0.25	1.20	0.008	0.002	—	—	0.20	—	—	0.02	—	0.05	0.0007	0.005	100	13	○	×	×	×	未評価
14	0.21	0.25	1.20	0.008	0.002	—	—	0.20	—	—	0.02	—	0.05	0.0007	0.005	59	4	×	○	×	×	未評価
15	0.21	0.25	1.20	0.008	0.002	—	—	0.20	—	—	0.02	—	0.05	0.0007	0.005	12	95	×	○	×	×	未評価

*:めっき層なし

[実施例 7]

表 7 の鋼種No. 6に示した組成の鋼を実験室で溶製し、スラブとした。このスラブを1200℃にて30分加熱した後、900℃以上で熱間圧延を行い、板厚3.2mmの鋼板とした。熱間圧延後は、550℃まで水スプレー冷却したのち炉に装入し、550℃で30分保持した後、20℃/時で室温まで徐冷することにより、熱間圧延後の巻き取り工程をシミュレートした。得られた熱延板は、酸洗によりスケールを除去した後、冷間圧延にて板厚1.0mmとした。この鋼板に、焼鈍シミュレーターを用いて、溶融亜鉛めっきラインを模擬した熱履歴を与えた。具体的な熱履歴は、図1および表8に示す。熱処理後の鋼板の断面ビッカース硬度（荷重49N、測定数：5）を測定した結果も、表8に併せて示す。

また、この鋼の焼き入れ性の指標として、下記要領で臨界冷却速度を測定した。

すなわち、熱延板から直径3.0mm、長さ10mmの円柱試験片を切り出し、大気中で950℃まで100℃/分の昇温速度にて加熱し、その温度で5分間保持したのち、種々の冷却速度で室温まで冷却した。その後、得られた試験片のビッカース硬度測定（荷重49N、測定数：5）および組織観察を行った。また、加熱、冷却中の試験片の熱膨張変化を測定することにより、 Ac_1 点および Ac_3 点を測定した。

950℃からの冷却速度が速いほど硬度は上昇し、ある冷却速度（臨界冷却速度）以上ではほぼ一定になった。また、臨界冷却速度以上ではほぼマルテンサイト単相組織を示した。

表 7 の鋼種No. 6の鋼成分の臨界冷却速度は、17℃/sであった。 Ac_1 点、 Ac_3 点はそれぞれ、728℃、823℃であった。

次に、表 8 の結果をみると、最高加熱温度が Ac_1 点未満、すなわち728℃未満の場合、温度の上昇に伴って鋼板は回復、再結晶して硬度が低下している（番号2-1、2-2）。最大加熱温度からめっき浴までの冷却速度の影響は小さい（番号2-9、2-10）。一方、最高加熱温度が Ac_1 点以上の場合、冷却速度が速いと硬度が上昇している（番号2-3～2-8、2-11～16）。さらに、合金化温度が Ac_1 点より高い場合は（番号2-18、2-20）、硬度が上昇している。

本発明範囲の条件の場合は、いずれも硬度(Hv)が200以下であり、良好な通板性が確保できる。

表 8

番号	最高 加熱温度 (℃)	冷却速度 (℃/秒)	合金化 温度 (℃)	ビッカース 硬度
2-1	650	8	560	198
2-2	700	8	560	187
2-3	740	8	560	179
2-4	760	8	560	177
2-5	780	8	560	165
2-6	800	8	560	164
2-7	820	8	560	154
2-8	840	8	560	158
2-9	650	30	560	197
2-10	700	30	560	193
2-11	740	30	560	204
2-12	760	30	560	207
2-13	780	30	560	212
2-14	800	30	560	219
2-15	820	30	560	233
2-16	840	30	560	244
2-17	700	8	700	185
2-18	700	8	740	215
2-19	840	8	700	164
2-20	840	8	740	215

産業上の利用の可能性

本発明によれば、例えば高張力鋼板およびステンレス鋼板などの難プレス成形材料や、高強度高硬度製品向けの焼入れ鋼の熱間プレス成形が可能となり、その際に、加熱炉の雰囲気制御設備が不要となるほか、プレス成形時の鋼板酸化物の剥離処理工程も不要となり生産工程を簡素化できる。また犠牲防食効果のある亜

鉛めっき層を有するためプレス成形製品の耐食性も向上する。

請 求 の 範 囲

1. 表層に加熱時の亜鉛の蒸発を防止するバリア層を備えた亜鉛または亜鉛系合金のめっき層を素地鋼材の表面に有することを特徴とする熱間プレス用鋼材。
2. 前記バリア層が亜鉛の酸化物を主体とする酸化物層から成る請求項 1 記載の熱間プレス用鋼材。
3. 前記酸化物層の付着量がZn量として10 mg/m²以上である請求項 2 記載の熱間プレス用鋼材。
4. 前記バリア層が、Fe、Ni、Coおよびそれらの合金から成る群から選んだ1種または2種以上を主成分とするめっき皮膜である請求項 1 記載の熱間プレス用鋼材。
5. 前記めっき皮膜の付着量が、0.2 ～10g/m²である請求項 4 記載の熱間プレス鋼材。
6. 前記亜鉛または亜鉛系合金めっき層が合金化溶解亜鉛めっき層である請求項 1 記載の熱間プレス用鋼材。
7. 前記合金化溶解亜鉛めっき層中のFe含有量が5 ～80%であり、Zn付着量が10 ～90g/m²である請求項 6 記載の熱間プレス用鋼材。
8. 素地鋼材のP含有量が、0.015 %以下である請求項 6 記載の熱間プレス用鋼材。
9. 素地鋼材のSi含有量が、0.1 %以下である請求項 6 記載の熱間プレス用鋼材。

1 0 . 素地鋼材の C 含有量が、0.08～0.45%である請求項 1 記載の熱間プレス用鋼材。

1 1 . 素地鋼材の Mn および／または Cr の含有量が、合計で 0.5 ～3.0 %である請求項10記載の熱間プレス用鋼材。

1 2 . 素地鋼材の B の含有量が、0.0001～0.004 %である請求項10記載の熱間プレス用鋼材。

1 3 . 鋼材表面に亜鉛または亜鉛系合金めっきを施し、得られためっき表面を酸化させてめっき表面に亜鉛蒸発を抑制するバリア層を形成することを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼材の製造方法。

1 4 . 鋼材表面に亜鉛または亜鉛系合金めっきを施し、得られためっき鋼材を、酸化剤を含有する溶液に接触させることを特徴とする熱間プレス用鋼材の製造方法。

1 5 . 鋼材表面に亜鉛または亜鉛系合金めっきを施し、得られためっき鋼材を、Znイオンと酸化剤を含有する溶液に接触させてめっき層表面に亜鉛蒸発を抑制するバリア層を形成することを特徴とする熱間プレス用鋼材の製造方法。

1 6 . 鋼材表面に亜鉛または亜鉛系合金めっきを施し、得られためっき鋼材を陽極として、水溶液中で陽極電解を行ってめっき層表面に亜鉛蒸発を抑制するバリア層を形成することを特徴とする熱間プレス用鋼材の製造方法。

1 7 . 鋼材表面に亜鉛または亜鉛系合金めっきを施し、得られためっき鋼材を陰極として、Znイオンと酸化剤を含む水溶液中にて電解を行ってめっき層表面に亜鉛蒸発を抑制するバリア層を形成することを特徴とする熱間プレス用鋼材の製造

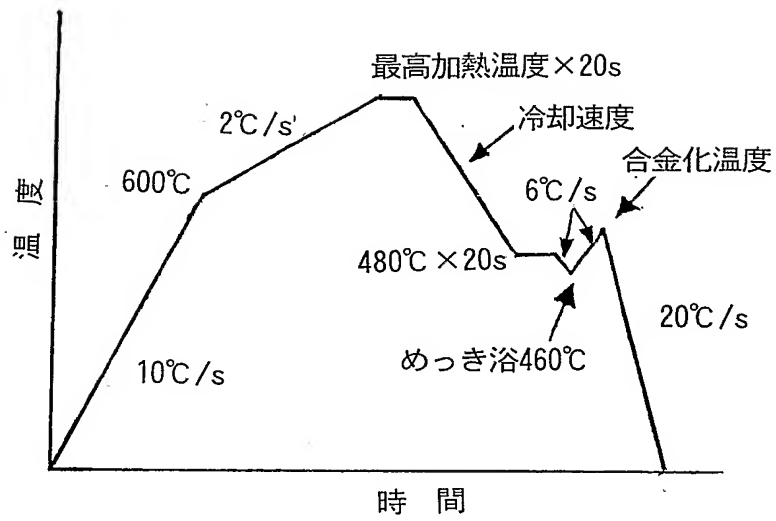
方法。

18. 鋼材表面に亜鉛または亜鉛系合金めっきを施し、得られた鋼材表面にZnOからなるゾルを含む溶液を塗布乾燥することによってめっき層表面に亜鉛蒸発を抑制するバリア層を形成するを特徴とする熱間プレス用鋼材の製造方法。

19. 連続溶融亜鉛めっきラインにて、鋼材に溶融亜鉛めっきと合金化処理を行う溶融亜鉛めっき鋼材の製造方法において、連続溶融亜鉛めっきラインでの最高加熱温度が A_{c1} 点未満であり、合金化処理温度が500℃以上、 A_{c1} 点以下であることを特徴とする熱間プレス用鋼材の製造方法。

20. 連続溶融亜鉛めっきラインにて、鋼材に溶融亜鉛めっきと合金化処理を行う溶融亜鉛めっき鋼材の製造方法において、連続溶融亜鉛めっきラインでの最高加熱温度が A_{c1} 点以上のとき、当該最高加熱温度から500℃までの平均冷却速度を鋼の臨界冷却速度未満とし、合金化処理温度が500℃以上、 A_{c1} 点以下であることを特徴とする熱間プレス用鋼材の製造方法。

1/1

*Fig. 1*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C2/06, C23C2/28, C25D9/10, C25D11/34, C23C22/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C2/06, C23C2/28, C25D9/10, C25D11/34, C23C22/53,
C21D8/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-54161 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; Par. Nos. [0036], [0033] (Family: none)	1-7, 13, 16 <u>8-12</u> 19, 20
X Y A	JP 2-190483 A (Nippon Steel Corp.), 26 July, 1990 (26.07.90), Full text (Family: none)	1-3, 6, 7, 13-17 <u>8-12</u> 18-20
Y A	JP 2000-38640 A (SOLLAC), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims & EP 971044 A1 & US 6294805 B1	8, 10-12 <u>9</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 January, 2003 (24.01.03)Date of mailing of the international search report
04 February, 2003 (04.02.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C2/06, C23C2/28, C25D9/10, C25D11/34, C23C22/53

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C2/06, C23C2/28, C25D9/10, C25D11/34, C23C22/53, C21D8/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 2000-54161 A (住友金属工業株式会社) 2000.02.22, 特許請求の範囲, 段落番号【0036】 段落番号【0033】 (ファミリーなし)	1-7, 13, 16 8-12 19, 20
X Y A	J P 2-190483 A (新日本製鐵株式会社) 1990.07.26, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 13-17 8-12 18-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.01.03

国際調査報告の発送日

04.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富永 泰規



4E

9832

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)